

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Toshihiro NAKAMURA, et al.

GAU: Unassigned

SERIAL NO: New Application

EXAMINER: Unassigned

FILED: Herewith

FOR: METHOD FOR MANUFACTURING A GLASS DOPED WITH A RARE EARTH ELEMENT AND  
FIBER FOR OPTICAL AMPLIFICATION USING THE SAME

**REQUEST FOR PRIORITY**

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

☒ Full benefit of the filing date of International PCT/JP02/10658, filed October 15, 2002, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.

☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed

☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2001-317344	October 15, 2001
Japan	2001-335626	October 31, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

☒ are submitted herewith.

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

☐ were filed in prior application Serial No. filed

☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number

Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and

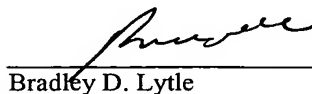
☐ (B) Application Serial No.(s)

☐ are submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
Bradley D. Lytle

Registration No. 40,073

Customer Number

**22850**

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 1 年 1 0 月 1 5 日  
Date of Application:

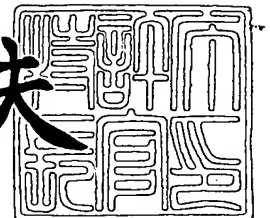
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 1 - 3 1 7 3 4 4  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 1 - 3 1 7 3 4 4 ]

出      願      人                      古河電気工業株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 4 年    1 月 2 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 2 2 2 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 A10374

【提出日】 平成13年10月15日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C03B 8/00  
C03B 20/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号 古河電気工業株式会社内

【氏名】 中村 肇宏

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号 古河電気工業株式会社内

【氏名】 相曾 景一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号 古河電気工業株式会社内

【氏名】 八木 健

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号 古河電気工業株式会社内

【氏名】 小相澤 久

【特許出願人】

【識別番号】 000005290

【氏名又は名称】 古河電気工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100076439

【弁理士】

【氏名又は名称】 飯田 敏三



【手数料の表示】

【予納台帳番号】 016458

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 希土類元素添加ガラスの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 石英系ガラス原料を反応させて得られた石英系ガラス微粒子を堆積目標物である出発母材に堆積させて石英系ガラス微粒子集合体を得る第 1 の堆積工程と、該石英系ガラス微粒子集合体を希土類元素溶液中に浸漬して該石英系ガラス微粒子集合体中に希土類元素成分を含有させる第 2 の浸漬工程とを有する希土類元素添加ガラスの製造方法であって、  
前記第 1 の堆積工程が、希土類元素のエネルギー変換特性を調整する元素からなる元素群 (A) から選択された共添加物 (a) を添加して行われ、前記第 2 の浸漬工程が、前記希土類元素によるエネルギー変換特性を調整する元素からなる元素群 (B) から選択された共添加物 (b) を添加して行われ、かつ前記元素群 (A) 及び (B) のいずれにも少なくともアルミニウムが含まれることを特徴とする希土類元素添加ガラスの製造方法。

【請求項 2】 前記第 1 の堆積工程が、石英系ガラス原料を反応させて得られた石英系ガラス微粒子と前記共添加物 (a) の原料を反応させて得られた前記共添加物 (a) とを堆積目標物である出発母材に堆積させて、前記共添加物 (a) が添加された石英系ガラス微粒子集合体を得る工程であり、前記第 2 の浸漬工程が、前記第 1 の堆積工程によって得られた前記共添加物 (a) が添加された石英系ガラス微粒子集合体を、希土類元素および前記共添加物 (b) を含有する溶液中に浸漬して、前記共添加物 (a) が添加された石英系ガラス微粒子集合体中に前記希土類元素成分および前記共添加物成分 (b) を含有させる工程であることを特徴とする請求項 1 記載の希土類元素添加ガラスの製造方法。

【請求項 3】 前記共添加物 (a) 又は (b) の少なくとも一方にはアルミニウムが含まれていることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の希土類元素添加ガラスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、主に光通信の光増幅用部品等に用いられる希土類元素添加ガラスを製造する方法に関する。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

情報化社会の発展により、通信情報量が飛躍的に増大する傾向にあり、光ファイバ通信における高速大容量化および長距離化は、必要かつ不可欠の課題となっている。

#### 【0003】

この高速大容量化へのアプローチとして、光伝送路に用いられる光ファイバの特性の最適化が行われ、また、長距離化へのアプローチとして、光ファイバのコア中にエルビウムイオンを添加したエルビウム添加光ファイバ（EDF）などの希土類添加光ファイバを用いることにより、光信号を光のまま増幅できる光ファイバ増幅器（OFA）が開発され、これらの技術の開発によって光ファイバ通信における高速大容量化および長距離化が急速に発展している。

#### 【0004】

また、その一方で、光通信における通信容量の拡大のために、異なる波長を持つ光信号を1本の光ファイバで伝送する波長分割多重光伝送（WDM）方式による通信の開発が盛んに行われており、このWDM方式を用いた光通信システム（WDM光伝送システム）に前記OFAを適用することにより、さらなる通信容量の拡大および長距離伝送の達成が期待される。

#### 【0005】

前記OFAの代表例として、上記EDFを用いた光ファイバ増幅器（EDFA）があり、このEDFAを用い、例えばEDFAの利得帯域である波長1520nm～1620nmの範囲の波長を伝送帯域として上記WDM光伝送を行なうことが検討されている。

#### 【0006】

EDFAを用いてWDM光伝送を行う場合、EDFAの利得の波長依存性は極力小さくする必要がある。この要求を実現するための技術として、EDFに、エルビウム以外の元素、例えばアルミニウムを添加することが知られている（S. B

. Poole, "Fabrication of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  co-doped optical fibers by a solution-doping technique" ECOC'88, p433, (1988)を参照)。

【0007】

また、EDFAを用いてWDM光伝送を行う場合、EDFのエネルギー変換効率は極力高くする必要がある。この要求を実現するためにはエルビウムの添加量を増加させればよいが、一般に希土類元素イオン同士が会合すると、希土類元素イオンによるエネルギー変換効率が低下する現象（濃度消光）が発生することが知られている。この濃度消光を防止する技術の一例として、 $\text{SiO}_2$ ガラスに、希土類酸化物と、該希土類酸化物とのモル比でその10倍以上のリンまたはアルミニウムのどちらか一方または両方を組み合わせてドーピングすることが特公昭63-41858号公報に開示されている。

【0008】

これらの公知技術からわかるように、希土類元素とアルミニウムを添加した光ファイバは、EDFAの増幅特性を向上させるものとして有望であるといえる。

【0009】

また、石英系ガラスに希土類元素とアルミニウムとを添加する方法として、次の技術が知られている。

(1) 気相合成法により得られた石英ガラス微粒子集合体に塩化アルミニウムと塩化エルビウムを溶解したアルコール溶液を浸透させた後、加熱焼結する技術（特開平3-252320号参照）。

(2) 気相合成法により得られた石英ガラス微粒子集合体を希土類化合物の溶液に浸漬した後、加熱焼結する技術（特開平4-300219号公報参照）。

【0010】

しかし、従来の石英系ガラスに希土類元素とアルミニウムとを添加する方法には、下記のような問題点がある。

【0011】

特開平3-252320号に開示された技術によれば、アルミニウムの添加を安定して行うことが可能であるとされているが、この技術を用いてアルミニウムを大量に添加しようとする、アルミニウムが偏在するため添加量には限界があ

る。

#### 【0012】

また、特開平4-300219号に開示された技術によれば、アルミニウムを多量に添加することが可能となるが、塩化エルビウムを溶解したアルコール溶液を浸透させて加熱焼結した後に、アルミニウムがエルビウムの周囲に効率的に配置されないので、ガラス中のエルビウムの濃度が500wtppm以上となるようにエルビウムを多量に添加した場合には、濃度消光の発生を完全には抑制することができない。

#### 【0013】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、希土類元素および該希土類元素の機能を向上させる添加物を多量に安定して含有させるための手段を提供することを目的とする。

#### 【0014】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者は上記課題に鑑み鋭意研究した結果、石英系ガラス微粒子を堆積目標物である出発母材に堆積させて石英系ガラス微粒子集合体を得る堆積工程と、前記堆積工程によって得られた石英系ガラス微粒子集合体を希土類元素含有溶液中に浸漬する浸漬工程の2つの工程から希土類元素添加ガラスを製造する方法にあって、第三成分として特定の元素を前記堆積工程と前記浸漬工程のそれぞれにおいて添加させることにより、第三成分が希土類元素同士の会合を防止し、かつ希土類元素の周囲に効率的に配置され、この結果として希土類元素を多量に安定して含有するガラスを製造することができることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

#### 【0015】

すなわち、本発明は、

(1) 石英系ガラス原料を反応させて得られた石英系ガラス微粒子を堆積目標物である出発母材に堆積させて石英系ガラス微粒子集合体を得る第1の堆積工程と、該石英系ガラス微粒子集合体を希土類元素溶液中に浸漬して該石英系ガラス微粒子集合体中に希土類元素成分を含有させる第2の浸漬工程とを有する希土類元



素添加ガラスの製造方法にあつて、

前記第1の堆積工程が、希土類元素のエネルギー変換特性を調整する元素からなる元素群(A)から選択された共添加物(a)を添加して行われ、前記第2の浸漬工程が、前記希土類元素によるエネルギー変換特性を調整する元素からなる元素群(B)から選択された共添加物(b)を添加して行われ、かつ前記元素群(A)及び(B)のいずれにも少なくともアルミニウムが含まれることを特徴とする希土類元素添加ガラスの製造方法、

(2) 前記第1の堆積工程が、石英系ガラス原料を反応させて得られた石英系ガラス微粒子と前記共添加物(a)の原料を反応させて得られた前記共添加物(a)とを堆積目標物である出発母材に堆積させて、前記共添加物(a)が添加された石英系ガラス微粒子集合体を得る工程であり、前記第2の浸漬工程が、前記第1の堆積工程によって得られた前記共添加物(a)が添加された石英系ガラス微粒子集合体を、希土類元素および前記共添加物(b)を含有する溶液中に浸漬して、前記共添加物(a)が添加された石英系ガラス微粒子集合体中に前記希土類元素成分および前記共添加物成分(b)を含有させる工程であることを特徴とする(1)項に記載の希土類元素添加ガラスの製造方法、および

(3) 前記共添加物(a)又は(b)の少なくとも一方にはアルミニウムが含まれていることを特徴とする(1)または(2)項に記載の希土類元素添加ガラスの製造方法

を提供するものである。

#### 【0016】

##### 【発明の実施の形態】

本発明は、希土類元素および該希土類元素の機能を向上させる添加物を安定して含有させるため、希土類元素添加ガラスの製造にあたり、石英系ガラスに希土類元素によるエネルギー変換特性を調整する元素からなる元素群(A)から選択された共添加物(a)を添加する工程と、希土類元素によるエネルギー変換特性を調整する元素からなる元素群(B)から選択された共添加物(b)を添加する工程とを独立して行うようにしたものである。

#### 【0017】

希土類元素によるエネルギー変換特性を調整する元素とは、Erの会合によって発生する濃度消光を防ぐ元素をいう。希土類元素によるエネルギー変換特性を調整する元素の具体例としては、アルミニウムやランタン、イッテルビウム、リンなどがある。希土類元素によるエネルギー変換特性を調整する元素からなる元素群 (A) 及び (B) は、互いに同一であっても異なってもよい。

#### 【0018】

本明細書において共添加物とは、希土類元素添加石英ガラス中に添加される希土類元素以外の成分をいう。

#### 【0019】

元素群 (A) から選択された共添加物 (a) の具体例としては、アルミニウム、リン、イッテルビウム、ランタンなどが挙げられ、希土類元素添加ガラスに必要とされる特性との関係を考慮するとアルミニウムが好ましい。共添加物 (a) は、石英系ガラス微粒子集合体の形成時に同時に添加される。共添加物 (a) は、希土類元素と比較して大量に添加することが可能であり、希土類元素添加ガラスに対して0.1～8質量%、好ましくは1.5～5質量%添加することができる。

#### 【0020】

元素群 (B) から選択された共添加物 (b) は、いわゆる溶液含浸法が適用できるものが好ましい。具体例としてはアルミニウム、イッテルビウム、ランタンなどが挙げられ、希土類元素添加ガラスに必要とされる特性との関係を考慮するとアルミニウムが好ましい。共添加物 (b) は、希土類元素と同時に添加され、希土類元素添加ガラスに対して0.1～5質量%、好ましくは0.1～1.5質量%添加することができる。

アルミニウムを共添加物として添加する場合、通常、 $AlCl_3$ を希土類元素の溶液に溶解させる方法が一般的であるが、その他に $AlCl_3$ の水和物を用いたり、アルミニウムの微粒子を希土類元素の溶液に分散させたりして添加する方法も可能である。

#### 【0021】

すなわち、元素群 (A) 及び (B) には、アルミニウムが含まれていることが

好ましい。

#### 【0022】

共添加物 (a) 及び (b) の総添加量は、希土類元素添加ガラスに対して 0.1～8 質量%であり、好ましくは 1.5～5 質量%である。この場合、共添加物 (a) と (b) との配合比は、20:1であり、好ましくは 15:1である。

#### 【0023】

希土類元素成分としては希土類元素であればどのようなものでもよいが、波長 1520～1620 nm の波長帯の範囲内に利得帯域を設定したい場合には、エルビウム (Er) を用いることが好ましい。希土類元素成分は、希土類元素添加ガラスに対して 0.02～0.5 質量%、好ましくは 0.05～0.3 質量%添加することができる。

#### 【0024】

また、希土類元素としてエルビウムを用いた場合、いわゆる濃度消光を発生させることなくエルビウムの添加量を増大させるために、エルビウム以外の希土類元素、例えばイッテルビウム (Yb) やランタン (La) を共添加することが好ましい。この場合、エルビウム以外の希土類元素については、本発明により得られる希土類元素添加ガラスの特性を考慮して元素の種類および添加量が決定される。

#### 【0025】

次に、本発明の希土類元素添加ガラスの製造方法の実施態様について説明する。本実施態様は下記のとおりであるが、本発明の適用範囲は本実施態様には限られない。

#### 【0026】

第1の工程は、石英系ガラス原料を反応させて得られた石英系ガラス微粒子と共添加物 (a) の原料を反応させて得られた共添加物 (a) とを堆積目標物である出発母材に堆積させて、共添加物 (a) が添加された石英系ガラス微粒子集合体を得る堆積工程である。ガラス微粒子集合体を得ることができる方法であればどのような方法であってもよく、具体的には、VAD法 (気相軸付け法)、OVD法 (外付け法)、MCVD法 (改良CVD法) などが挙げられる。ここで、共

添加物 (a) としてアルミニウムが好ましいことは前述のとおりである。

#### 【0027】

第2の工程は、前記第1の堆積工程によって得られた前記共添加物 (a) が添加された石英系ガラス微粒子集合体を、希土類元素および共添加物元素 (b) の溶液中に浸漬して、前記共添加物 (a) が添加された石英系ガラス微粒子集合体中に前記希土類元素成分および共添加物成分 (b) を含有させる浸漬工程である。溶液含浸法に用いる溶液は、メタノール、エタノール、水、塩酸などを適用することができる。

#### 【0028】

ここで、共添加物成分 (b) としてアルミニウムが好ましいことは前述のとおりである。また、溶液中の共添加物 (b) の濃度が大きすぎると、溶液の粘度が大きくなり、浸漬処理の時間を増大させるので、溶液中の共添加物 (b) の濃度は、溶媒をメタノールとした場合、2 mol % を越えないことが好ましい。

#### 【0029】

前述の第1の堆積工程および第2の浸漬工程は、本実施態様において重要とされる工程であり、この工程を経た石英系ガラス微粒子集合体は、乾燥工程、脱水工程、焼結工程などを経て希土類元素添加ガラスとなる。

#### 【0030】

なお、上記脱水工程または焼結工程の少なくとも一方において、雰囲気ガスにフッ素を添加することにより、希土類元素添加ガラスにフッ素を添加させることも可能である。

#### 【0031】

このようにして得られた希土類元素添加ガラスは、たとえばその周囲にさらに石英系ガラス層が形成された後、適当な径に延伸されて希土類元素添加光ファイバとなる。この光ファイバは、光増幅用光ファイバ、光ファイバレーザなどに利用される。

#### 【0032】

#### 【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。ここでは、VAD法により

本発明を実施する方法を述べるが、OVD法、MCVD法など、製造工程中でガラス微粒子集合体を得ることができる他の方法にも適用できることはいうまでもない。

### 【0033】

#### 実施例 1～3

まず、前述の第1の堆積工程をVAD法により実施し、 $\text{SiCl}_4$ を火炎加水分解して得られた $\text{SiO}_2$ 微粒子と、 $\text{GeCl}_4$ を火炎加水分解して得られた $\text{GeO}_2$ 微粒子と、 $\text{AlCl}_3$ を火炎加水分解して得られた $\text{Al}_2\text{O}_3$ 微粒子とを堆積目標物である出発母材に堆積させて、アルミニウムが添加された石英系ガラス微粒子集合体を得た。ここでは、希土類元素添加ガラス中のアルミニウム添加量に換算して4.5wt%のアルミニウムを添加した。

### 【0034】

次に、前述の第2の浸漬工程を実施し、前記第1の堆積工程によって得られたアルミニウムが添加された石英系ガラス微粒子集合体を、 $\text{ErCl}_3$ および $\text{AlCl}_3$ のメタノール溶液中に浸漬した。この場合において、実施例2では更にメタノール溶液中に $\text{LaCl}_3$ を溶解させ、実施例3では更にメタノール溶液中に $\text{YbCl}_3$ を溶解させた。その後の乾燥工程、脱水工程、焼結工程を経て、希土類元素およびアルミニウムが添加された希土類元素添加ガラスを得た。ここでは、希土類元素添加ガラス中のアルミニウム添加量に換算して0.5wt%のアルミニウムを添加した。

### 【0035】

製造した希土類元素添加ガラスにおけるアルミニウム及び希土類元素の添加量を表1に示す。なお、エルビウムの添加量については、希土類元素添加ガラスに要求される特性を考慮して、希土類元素添加ガラス中のエルビウム添加量に換算して0.1wt%添加した。

### 【0036】

#### 比較例 1～2

比較例1および比較例2は、実施例1の第1の堆積工程においてアルミニウムを添加しなかったこと及び第2の浸漬工程において表1に記載した量のアルミニ

ウムを添加したこと以外は、実施例 1 と同様に試験を行った。製造した希土類元素添加ガラスにおけるアルミニウム及びエルビウムの添加量を表 1 に示す。

### 【0037】

比較例 3 ～ 4

比較例 3 および比較例 4 は、実施例 1 の第 1 の堆積工程において表 1 に記載した量のアルミニウムを添加したこと及び第 2 の浸漬工程においてアルミニウムを添加しなかったこと以外は、実施例 1 と同様に試験を行った。製造した希土類元素添加ガラスにおけるアルミニウム及びエルビウムの添加量を表 1 に示す。

### 【0038】

【表 1】

表 1

	Al 添加量			Ge 添加量	Er 添加量	La 添加量	Yb 添加量
	第 1 の工程	第 2 の工程	合計				
実施例 1	4.5wt%	0.5wt%	5.0wt%	10wt%	0.1wt%	0	0
実施例 2	4.5wt%	0.5wt%	5.0wt%	10wt%	0.1wt%	1.2wt%	0
実施例 3	4.5wt%	0.5wt%	5.0wt%	10wt%	0.1wt%	0	1.2wt%
比較例 1	0	1.5wt%	1.5wt%	10wt%	0.1wt%	0	0
比較例 2	0	4.8wt%	4.8wt%	10wt%	0.1wt%	0	0
比較例 3	1.6wt%	0	1.6wt%	10wt%	0.1wt%	0	0
比較例 4	5.0wt%	0	5.0wt%	10wt%	0.1wt%	0	0

### 【0039】

(ガラスの評価試験)

次に、上記で製造した希土類元素添加ガラスの外周にガラス層を形成して光ファイバ母材として、前記母材を線引して得られた光増幅用光ファイバの評価を行った。なお、光増幅用光ファイバについては、クラッド外径を  $125\mu\text{m}$  とし、評価項目は、利得係数の波長スペクトルにおける半値全幅 (FWHM) と、以下のような式で得られたパワー変換効率の最大値の 2 項目とした。この結果を表 2 に示す。

$$\text{パワー変換効率} = [P_{\text{out}} - P_{\text{in}}] / P_{\text{pin}}$$

ここで、 $P_{\text{out}}$  は出力信号光強度、

$P_{\text{in}}$  は入力信号光強度、

$P_{\text{pin}}$  は励起光強度

である。

【0040】

【表 2】

表 2

	FWHM (nm)	最大パワー 変換効率 (%)
実施例 1	48	85
実施例 2	48	83
実施例 3	48	82
比較例 1	40	79
比較例 2	48	72
比較例 3	40	75
比較例 4	48	73

【0041】

表 2 に示すように、実施例の光増幅用光ファイバはいずれも利得帯域幅 45 nm 以上、かつ最大パワー変換効率 80 % 以上と優れた特性を示すが、比較例の光増幅用光ファイバは実施例の光増幅用光ファイバと比較して利得帯域幅または変換効率の少なくとも一方が劣ることがわかる。比較例の光増幅用光ファイバの特性が劣る理由は下記の原因によるものと考えられる。

【0042】

(1) 比較例 1 および比較例 3 については、アルミニウムの添加量が不足しているため、利得帯域幅が劣った。

(2) 比較例 3 および比較例 4 については、エルビウムの周囲にアルミニウムが効率よく配位していないため、エルビウムイオン同士の会合による濃度消光が発生した。

(3) 比較例 2 については、アルミニウムの偏在のため、変換効率の低下が発生した。

【0043】

上記の原因をそれぞれ図 1 ～ 3 に製造工程に従って模式的に示す。図 1 は、本発明の希土類元素添加ガラスの製造方法により得られた実施例 1 ～ 3 のガラス組成の模式図、図 2 は、従来の希土類元素添加ガラスの製造方法により得られた比較例 1 又は 2 のガラス組成の模式図、図 3 は従来の希土類元素添加ガラスの製造方法により得られた比較例 3 又は 4 のガラス組成の模式図である。それぞれの図において、(a) 図は、ガラス微粒子集合体形成工程（第 1 の堆積工程）におけ

るガラス組成の模式図であり、(b)図は、希土類元素添加工程（第2の浸漬工程）におけるガラス組成の模式図であり、(c)図は、焼結工程におけるガラス組成の模式図である。各図中、符号は同一のものを表わす。

#### 【0044】

実施例1～3のガラス組成を図1に従って説明する。まず、ガラス微粒子集合体形成工程（第1の堆積工程）においてアルミニウム2が添加され、図1(a)に示すように、アルミニウム粒子2がガラス微粒子集合体1内に分散した状態となる。次に、希土類元素添加工程（第2の浸漬工程）においてアルミニウム2及びエルビウム3が添加され、図1(b)に示すように、ガラス微粒子集合体1内にアルミニウム粒子2が分散し、ガラス微粒子集合体1間の隙間にアルミニウム粒子2及びエルビウム粒子3が閉じ込められた状態となる。これを焼結すると、図1(c)に示すように、アルミニウム2がガラス全体に分散し、かつ、エルビウム3はアルミニウム2の存在により会合しない状態となる。

この結果、実施例1～3では、アルミニウムの添加量が十分であり、かつエルビウムイオン同士の会合が発生せず、濃度消光がほとんど発生しないことがわかる。

#### 【0045】

比較例1及び2のガラス組成を図2に従って説明する。まず、ガラス微粒子集合体形成工程（第1の堆積工程）においてはアルミニウム2は添加されず、図2(a)に示すように、ガラス微粒子集合体1内には添加物は分散していない状態となる。次に、希土類元素添加工程（第2の浸漬工程）においてアルミニウム2及びエルビウム3が添加され、図2(b)に示すように、ガラス微粒子集合体1間の隙間にアルミニウム粒子2及びエルビウム粒子3が閉じ込められた状態となる。これを焼結すると、図2(c)に示すように、エルビウム3はアルミニウム2の存在により会合しないが、添加物は全体に分散せずに偏在した状態となる。

この結果、アルミニウムの添加量が少ない比較例1では変換効率の低下は顕著に表れないものの、アルミニウムの添加量を実施例1～3と同量にした比較例2では、アルミニウムがガラス微粒子集合体の微粒子の隙間であった箇所に偏在しているため、変換効率の低下を招いていることがわかる。



すなわち、比較例 1 及び 2 では、アルミニウムの添加量を増加させるとガラス中にアルミニウムが偏在し、EDFA の増幅特性の向上を達成できないことがわかる。

#### 【0046】

比較例 3 及び 4 のガラス組成を図 3 に従って説明する。まず、ガラス微粒子集合体形成工程（第 1 の堆積工程）においてアルミニウム 2 が添加され、図 3（a）に示すように、アルミニウム粒子 2 がガラス微粒子集合体 1 内に分散した状態となる。次に、希土類元素添加工程（第 2 の浸漬工程）においてエルビウム 3 が添加され、図 3（b）に示すように、ガラス微粒子集合体 1 内にアルミニウム粒子 2 が分散し、ガラス微粒子集合体 1 間の隙間にエルビウム粒子 3 が閉じ込められた状態となる。これを焼結すると、図 3（c）に示すように、アルミニウム 2 がガラス全体に分散しているが、エルビウム 3 は会合した状態となる。

この結果、比較例 3 及び 4 では、エルビウムの周囲にアルミニウムが効率よく配位していないため、エルビウムイオン同士の会合による濃度消光が発生していることがわかる。

#### 【0047】

##### 実施例 4

エルビウムの最大添加可能濃度を調査するために、前述の第 1 の堆積工程でアルミニウム濃度が約 5 wt % となるようにアルミニウムを添加した場合に、前述の第 2 の浸漬工程で添加するアルミニウム濃度を变化させて、濃度消光を起こさずに添加できる最大エルビウム濃度を調査した。この結果を図 4 に示す。

#### 【0048】

なお、濃度消光の発生は蛍光寿命によって調査し、蛍光寿命が 9 msec 以上となる場合を○、7 msec 以上 9 msec 未満となる場合を△、7 msec 未満となる場合を×で示した。

#### 【0049】

図 4 より、第 1 の堆積工程でアルミニウム濃度が約 5 wt % となるようにアルミニウムを添加しても、第 2 の浸漬工程においてアルミニウムを添加しない場合には、エルビウム濃度が 0.1 wt % 以上になると、濃度消光を起こしているこ

とがわかる。

そこで、さらに第2の浸漬工程においてアルミニウムを添加することにより、濃度消光が起こるエルビウム濃度の上限は上昇することがわかる。

#### 【0050】

一方、第2の浸漬工程でのアルミニウム添加量がたとえば1.5wt%以上となると、集合体表面でのアルミニウムによる結晶化が発生する。結晶化した場合は、得られたガラスを光増幅用光ファイバなどの用途に使用することが困難となる。

#### 【0051】

第2の浸漬工程でのアルミニウム添加量が1.5wt%程度の場合は、除去する部分が実用化可能な程度に少なく済むが、アルミニウム濃度が約5%の場合は、アルミニウムによる結晶化が集合体内部でも多く発生するため、生産性向上の観点から好ましくない。なお、生産上、問題にならない範囲は、第2の浸漬工程でのアルミニウム添加量が2wt%以下の範囲であった。すなわち、第1の堆積工程でアルミニウムを5wt%添加した場合における第2の浸漬工程で添加するアルミニウム濃度は、0.1～2wt%が好ましく、0.5～1wt%がさらに好ましいことがわかる。

#### 【0052】

このように、本発明の希土類元素添加ガラスの製造方法は、高性能の希土類元素添加ガラスを得るために適した方法であることがわかる。

#### 【0053】

##### 【発明の効果】

以上のとおり、本発明によれば、希土類元素の機能を向上させる添加物を安定して含有させることが可能となり、高性能の希土類元素添加ガラスを容易に得ることが可能となる。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

図1は、実施例1～3の希土類元素添加ガラスのガラス組成をそれぞれ製造工程に従って示した模式図である。

**【図 2】**

図 2 は、比較例 1 又は 2 の希土類元素添加ガラスのガラス組成をそれぞれ製造工程に従って示した模式図である。

**【図 3】**

図 3 は、比較例 3 又は 4 の希土類元素添加ガラスのガラス組成をそれぞれ製造工程に従って示した模式図である。

**【図 4】**

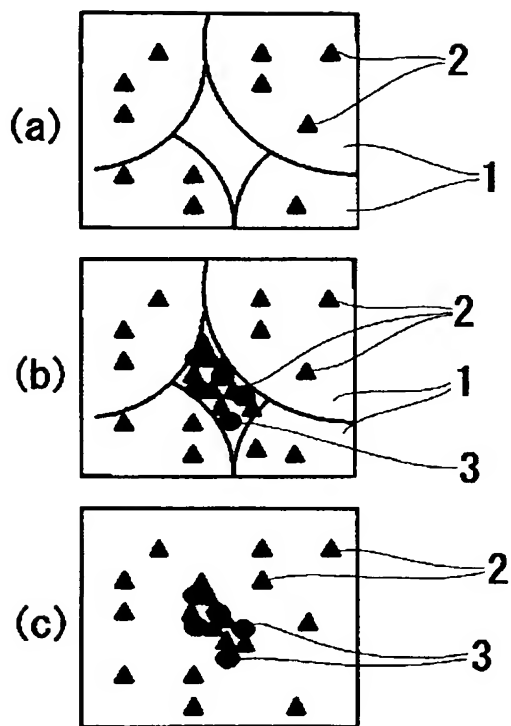
図 4 は、第 2 の浸漬工程で添加するアルミニウム濃度とエルビウム濃度との関係を示す説明図である。

**【符号の説明】**

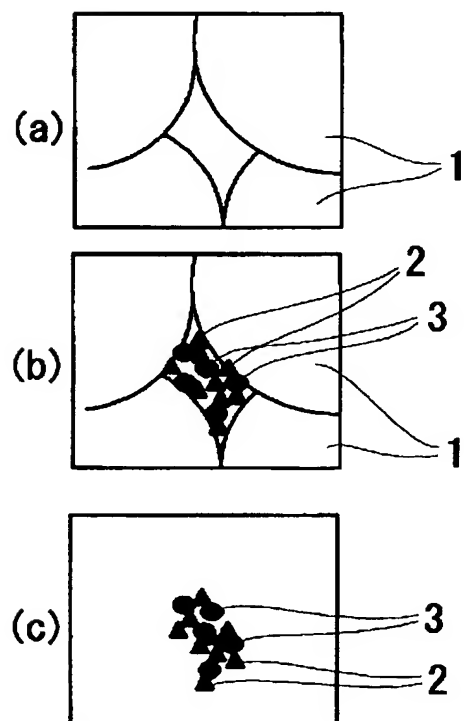
- 1 ガラス微粒子集合体
- 2 アルミニウム粒子
- 3 エルビウム粒子

【書類名】 図面

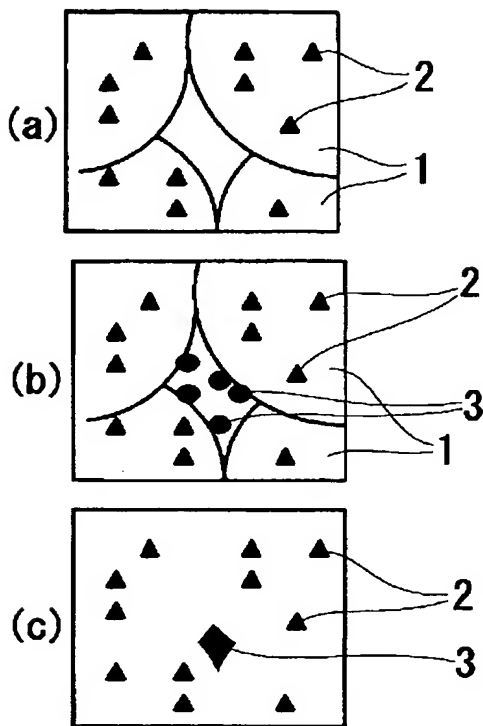
【図 1】



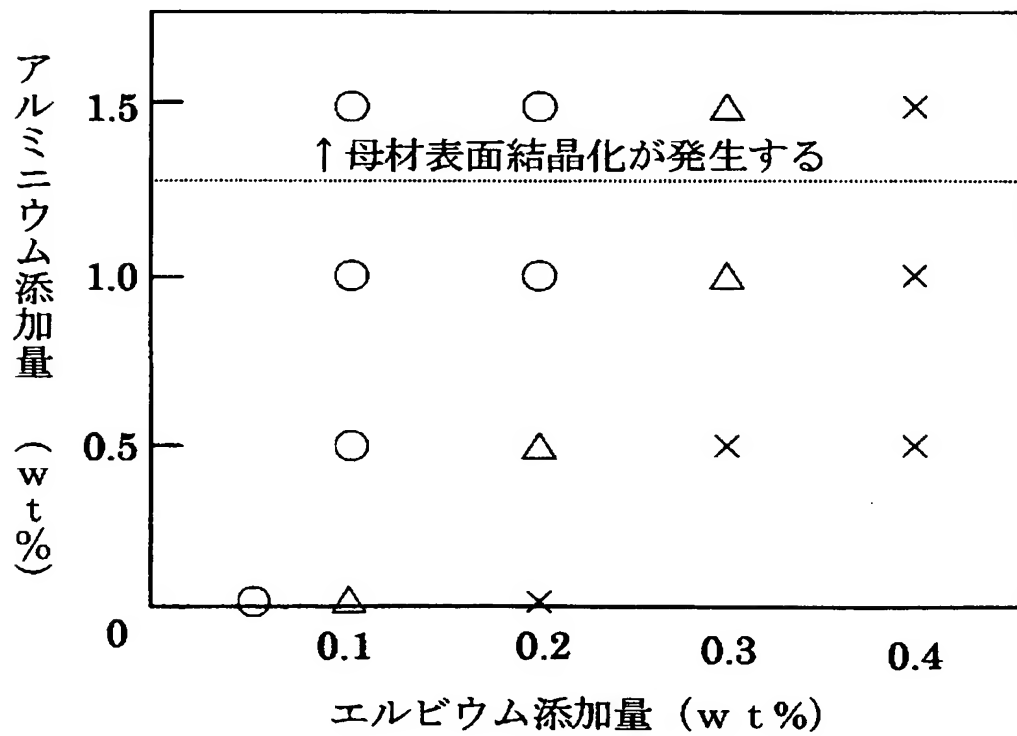
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 希土類元素および該希土類元素の機能を向上させる添加物を多量に安定して含有させるための手段を提供する。

【解決手段】 石英系ガラス原料を反応させて得られた石英系ガラス微粒子を堆積目標物である出発母材に堆積させて石英系ガラス微粒子集合体を得る第 1 の堆積工程と、該石英系ガラス微粒子集合体を希土類元素溶液中に浸漬して該石英系ガラス微粒子集合体中に希土類元素成分を含有させる第 2 の浸漬工程とを有する希土類元素添加ガラスの製造方法にあつて、

前記第 1 の堆積工程が、希土類元素のエネルギー変換特性を調整する元素からなる元素群 (A) から選択された共添加物 (a) を添加して行われ、前記第 2 の浸漬工程が、前記希土類元素によるエネルギー変換特性を調整する元素からなる元素群 (B) から選択された共添加物 (b) を添加して行われ、かつ前記元素群 (A) 及び (B) のいずれにも少なくともアルミニウムが含まれる希土類元素添加ガラスの製造方法。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 1 - 3 1 7 3 4 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 2 9 0 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号

氏 名 古河電気工業株式会社